

AA

EP0765676 A1

Fire-fighting polyvalent emulsifier
ELF ATOCHEM S.A.

Inventor(s): Garcia, Gilbert ;Collette, Christian ;Morillon, Elisabeth
Application No. EP96401822 A1 EP, Filed 19960826, A1 Published 19970402

Abstract: Fire-resistant emulsion used in extinguishing hydrocarbon and polar liquid fires. Fire-resistant polyvalent emulsion comprises an aq. dispersion consisting of 0.5-10 wt.% at least one water-insoluble fluorinated copolymer prep'd. from at least one fluorinated side chain monomer, at least one monomer with an ionic or ionisable hydrophilic side chain, and, eventually, one or more monomers with non-ionic side chains; 1-20 wt.% hydrocarbon surface-active agent contg. 5-18C alkyl radical (straight or branched); 0.5-10 wt.% at least one fluorinated surface-active agent with a 1 g/l soln. having surface tension < 25 mNm⁻¹ at 20 degrees C; and 5-50 wt.% of a water-miscible organic solvent. Also claimed are: the stabilisation of the emulsion at pH at least 4 pref. 6-8; and the addition of an anti-gelling agent, an anti-corrosion agent and/or a conserving agent.

Int'l Class: A62D00100;

Priority: FR 9511385 19950928

Designated States: BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 765 676 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

02.04.1997 Bulletin 1997/14

(51) Int Cl. 6. A62D 1/00

(21) Numéro de dépôt: 96401822.0

(22) Date de dépôt: 26.08.1996

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

- Collette, Christian
75005 Paris (FR)
- Morillon, Elisabeth
92400 Courbevoie (FR)

(30) Priorité: 28.09.1995 FR 9511385

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.
92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:
• Garcia, Gilbert
95600 Eaubonne (FR)(74) Mandataire: Leboulenger, Jean
Elf Atochem S.A.,
Département Propriété Industrielle,
Cedex 42 - La Défense 10
92091 Paris la Défense (FR)

(54) Emulseurs anti-incendies polyvalents

(57) L'invention a pour objet des émulseurs anti-incendies pour feux d'hydrocarbures et de liquides polaires. Ces émulseurs polyvalents, sous forme de dispersions aqueuses, comprennent :

(a) au moins un copolymère fluoré insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation d'un monomère à chaîne latérale perfluorée, d'un monomère à chaîne latérale hydrophile à caractère ionique ou ionisable,

et éventuellement d'un monomère à chaîne latérale non-ionique ;
(b) au moins un agent tensio-actif hydrocarboné ;
(c) au moins un agent tensio-actif fluoré, et
(d) au moins un solvant organique miscible à l'eau.

Ces émulseurs ne contiennent pas de polymère hydrophile thixotrope à haut poids moléculaire du type polysaccharide et sont donc parfaitement fluides même à basse température.

EP 0 765 676 A1

Description

La présente invention concerne l'extinction des incendies et a plus particulièrement pour objet des émulseurs anti-incendies polyvalents, efficaces à la fois contre les feux d'hydrocarbures et contre les feux de liquides polaires. Les 5 polysaccharide et sont donc parfaitement fluides même à basse température. Contrairement aux émulseurs polyvalents contenant un polysaccharide, les émulseurs selon l'invention possèdent un profil rhéologique du type fluide newtonien, c'est-à-dire que leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement: ceci facilite leur écoulement dans les systèmes d'injection et de dilution au moment de leur utilisation.

10 Les émulseurs anti-incendies constituent un moyen efficace de lutte contre les incendies de liquides combustibles. Lors de l'utilisation, ils sont dilués dans l'eau de ville ou l'eau de mer, généralement à une concentration en volume de 3 % (c'est-à-dire 3 volumes d'émulseur pour 97 volumes d'eau) ou 6 % (6 volumes d'émulseur pour 94 volumes d'eau). La quantité de matières actives nécessaire pour satisfaire aux performances extinctrices minimales requises étant 15 identique dans les deux cas de dilution, les émulseurs diluables à 3 % sont donc deux fois plus concentrés que ceux diluables à 6 %; ils permettent aux utilisateurs de stocker des quantités moindres d'émulseur, de gagner de la place et de réduire leur frais de stockage. Récemment, la demande de produits encore plus concentrés a conduit les fabricants à développer des émulseurs diluables à 1 % qui sont particulièrement utiles dans le cadre de la protection des navires ou des plates-formes pétrolières où l'espace disponible est très limité.

20 Après dilution à l'eau de l'émulseur, le mélange résultant produit une mousse aqueuse par incorporation d'air et apport d'énergie mécanique au moyen d'une lance anti-incendies ou loul autre générateur de mousse. Cette mousse est déversée sur les feux de liquides combustibles et agit par étouffement et refroidissement jusqu'à extinction totale.

Pour l'extinction des feux d'hydrocarbures, les émulseurs synthétiques formant film AFFF (Aqueous Film Forming 25 Foam) ont été développés; il s'agit de solutions aqueuses comprenant en tant qu'ingrédients principaux un mélange d'agents tensio-actifs fluorés, d'agents tensio-actifs hydrocarbonés et de solvants stabilisateurs de mousse, appartenant généralement à la famille des glycols. Des exemples d'émulseurs AFFF sont décrits par exemple dans les brevets US 3 562 156, US 3 772 195, FR 2 347 426 et US 5 085 786. Les émulseurs fluoro-protéiniques constituent l'autre grande famille d'émulseurs. Dans ce cas, la base moussante est constituée d'un hydrolysat de protéines animales auquel sont ajoutés des agents tensio-actifs fluorés et des solvants stabilisateurs de mousse. De tels émulseurs sont 30 décrits par exemple dans les brevets GB 1 280 508 et GB 1 368 463.

Les émulseurs décrits ci-dessus ne peuvent pas être utilisés tels quels pour l'extinction des feux de liquides polaires. En effet, la mousse produite à partir de tels émulseurs est détruite par les liquides polaires et ne peut pas être utilisée pour combattre de tels incendies. Diverses explications du phénomène de destruction de la mousse par les liquides polaires ont été proposées, par exemple par Charovarnikov A.F. dans "Etudes sur le Mécanisme de Destruction 35 de Mousses par des Substances Organiques - Kolloidnyi Zhurnal, Vol. 42, No. 4, pp. 797-799, (1980)", par Pletnev M. Yu. dans "Mechanism of the Antifoaming Action of Polar Organic Liquids - Kolloidnyi Zhurnal, Vol. 43, No. 4, pp. 826-827, de France - 5^e série, pp. 15-22, (1955)".

40 L'expression "liquides polaires" est prise ici au sens admis par les gens du métier, c'est-à-dire pour désigner les liquides ayant une certaine affinité pour l'eau dont les plus courants sont les alcools (par exemple, le méthanol, l'éthanol et l'iso-propanol), les cétones (par exemple la diméthylcétone et la méthyl isobutyl cétone), les éthers (par exemple l'acétate de n-butyle) et les éthers (par exemple le méthyl tertiobutyl éther).

La méthode la plus utilisée pour combattre les feux de solvants polaires consiste à incorporer à l'un ou l'autre des 45 deux types d'émulseurs décrits ci-dessus un polymère hydrophile à haut poids moléculaire; on utilise généralement un polysaccharide à caractère thixotrope et alcoophobe. On obtient alors un émulseur polyvalent, c'est-à-dire utilisable à la fois sur les feux d'hydrocarbures et sur les feux de liquides polaires. Lors de l'extinction des feux de liquides polaires, le polysaccharide contenu dans la mousse précipite au contact du liquide polaire et forme une nappe gélatineuse protectrice qui isole la mousse contre l'action destructrice du liquide polaire. La mousse peut alors s'étaler sur la nappe gélatineuse et éteindre le feu. De tels émulseurs polyvalents sont décrits dans les brevets US 4 464 267, US 4 149 599, FR 2 206 958 et WO 92/15371.

50 L'extinction des feux de liquides polaires à l'aide d'un émulseur polyvalent est d'autant plus efficace que la quantité de polysaccharide présente dans l'émulseur est importante. Mais en contrepartie, les polysaccharides en solution aqueuse étant des macromolécules viscosifiantes, ils augmentent considérablement la viscosité finale de l'émulseur, ce qui entraîne des problèmes de pompage dans les systèmes d'injection et de dilution, surtout avec le froid. Dans ces conditions, la majorité des émulseurs polyvalents contiennent la quantité nécessaire de polysaccharide pour pouvoir être dilués seulement à 6% sur les feux de solvants polaires. L'efficacité extinctrice de ces mêmes émulseurs polyvalents sur feux d'hydrocarbure dépendant des ingrédients autres que le polysaccharide, il existe des versions diluables à 3% et d'autres diluables à 6% sur feux d'hydrocarbures. On obtient alors des émulseurs polyvalents du type 6x6 (dilués à 6% sur les feux d'hydrocarbures et à 6% sur les feux de liquides polaires) et 3x6 (dilués à 3% sur

les feux d'hydrocarbures et à 6 % sur les feux de liquides polaires).

Récemment, des émulseurs polyvalents 3x3 (diluables à 3 % à la fois sur les feux d'hydrocarbures et sur les feux de liquides polaires) ont été mis au point. L'avantage de ces émulseurs 3x3 par rapport aux émulseurs 6x6 est qu'il suffit pour une efficacité identique d'en stocker deux fois moins; par rapport aux émulseurs 3x6, ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés avec un seul et même système de mélange quelque soit le type d'incendies et de supprimer ainsi le risque d'erreur de dosage.

L'amélioration de l'efficacité extinctrice sur les feux de liquides polaires et, par la même, la mise au point d'émulseurs 3x3 peut se faire selon deux voies.

Tout d'abord, il est possible de diminuer la viscosité du polysaccharide. Le brevet EP 595 772 décrit l'association d'un polysaccharide avec un polymère hydrophile anionique permettant de préparer des solutions de faible viscosité, ces solutions entrant dans la composition des émulseurs polyvalents 3x3. Le brevet EP 609 827 décrit l'association d'un polysaccharide et d'un alginate et indique qu'on peut réduire la viscosité d'un émulseur polyvalent 3x3 en contrôlant les proportions relatives du polysaccharide et de l'alginate; la viscosité peut également être réduite en contrôlant le ratio de la concentration des sels d'acide aryl ou alkylaryl sulfonique à la concentration des autres agents tensio-actifs hydrocarbonés. Cependant, même faiblement visqueux, le polysaccharide en solution aqueuse conduit à des émulseurs pseudoplastiques dont la viscosité varie avec le taux de cisaillement.

Selon le brevet ES 2 040 176, le polysaccharide se trouve sous forme dispersée à l'aide de silice colloïdale hydrophobe et la quantité d'eau dans l'émulseur est minimisée de telle sorte que le polysaccharide, qui n'est soluble que dans l'eau, n'augmente pas la viscosité finale de l'émulseur. Dans ces conditions, le taux de polysaccharide peut être augmenté jusqu'à l'obtention d'un émulseur 1x1, diluable à seulement 1 % dans l'eau aussi bien sur feux d'hydrocarbures que sur feux de liquides polaires. Dans ce type d'émulseur où la quantité d'eau doit être la plus faible possible, le milieu dispersant est un solvant miscible à l'eau de la famille des glycols. Dans ces conditions, la nécessité de remplacer l'eau de dilution par une quantité équivalente de solvant conduit à des émulseurs ayant un prix de revient élevé.

Un autre moyen de réduire la viscosité consiste à diminuer le taux de polysaccharide dans l'émulseur. Cependant, pour maintenir les mêmes propriétés extinctrices de l'émulseur final, il est nécessaire d'augmenter l'efficacité du polysaccharide. Les brevets FR 2 636 334 et 2 637 506 décrivent la modification chimique des polysaccharides par greffage de groupements perfluoroalkyle sur les chaînes latérales hydrophiles du polysaccharide. La présence de radicaux perfluoroalkyle augmente le caractère alcoophobe du polysaccharide et améliore son efficacité à former un gel insoluble à la surface du solvant polaire; ceci permet de réduire la teneur en polysaccharide et donc la viscosité finale de l'émulseur. Cependant, cette réaction de greffage chimique nécessite un chauffage à 50-70°C pendant deux heures. Le brevet EP 524 138 concerne des émulseurs polyvalents associant un polysaccharide avec un co-télotomère fluoré. Le co-télotomère fluoré est obtenu par télotérisation radicalaire d'un télogène fluoré sur un mélange de monomères acryliques ou méthacryliques non fluorés. Dans ce cas également, l'association du co-télotomère avec le polysaccharide renforce son efficacité et autorise l'incorporation de quantités plus faibles, donc l'obtention d'émulseurs polyvalents moins visqueux. Bien qu'ayant une viscosité réduite, ces émulseurs n'en conservent pas moins un caractère pseudoplastique dont la viscosité varie avec le taux de cisaillement.

Des émulseurs polyvalents ne contenant pas de polysaccharide sont décrits dans le brevet US 4 536 298. Dans ce cas, le polysaccharide est remplacé par un homopolymère cationique, soluble dans l'eau, de la famille des polyamines, polyamides et polyimines neutralisées par des acides carboxyliques polyfonctionnels; l'association des deux familles de produits conduit à une synergie qui renforce la résistance de la mousse extinctrice sur liquide polaire.

Le brevet US 4 563 287 décrit une composition extinctrice pour feux d'huile de cuisine, contenant un copolymère à haut poids moléculaire comportant des chaînes latérales perfluoroalkylées et des chaînes latérales hydrophiles; le taux de monomère hydrophile est suffisamment élevé pour rendre le copolymère soluble dans l'eau.

Le brevet FR 2 438 484 décrit l'utilisation d'un copolymère préparé à partir d'un monomère hydrophile et d'un monomère à chaîne perfluorée. Pour être suffisamment soluble dans l'eau, le copolymère doit comprendre 1 à 10 motifs hydrophiles pour chaque motif à chaîne perfluorée.

La présente invention vise à s'affranchir de tous les problèmes liés à l'utilisation de polysaccharides et à préparer des émulseurs polyvalents contenant un copolymère à taux de fluor élevé de façon à augmenter les performances de l'émulseur sur les feux de liquides polaires.

Cependant, lorsque le taux de monomère fluoré est élevé, le copolymère devient globalement insoluble dans l'eau.

Il a maintenant été trouvé que l'utilisation conjointe d'un agent dispersant tensio-actif hydrocarboné et d'un solvant organique miscible à l'eau permet de disperser de façon homogène dans la phase aqueuse un copolymère fluoré insoluble dans l'eau. On peut ainsi obtenir, sous forme de dispersion aqueuse stable et hydrodiluable, un émulseur comprenant un copolymère fluoré dont le rapport molaire du monomère fluoré au monomère hydrophile peut être compris entre 1 et 10.

L'invention a donc pour objet un émulseur anti-incendies polyvalent, ne contenant pas de polysaccharide, caractérisé en ce qu'il consiste en une dispersion aqueuse comprenant en poids :

- (a) de 0,5 à 10 % (de préférence 1 à 5 %) d'au moins un copolymère fluoré insoluble dans l'eau, préparé à partir d'au moins un monomère à chaîne latérale perfluorée, d'au moins un monomère à chaîne latérale hydrophile ionique ou ionisable et, éventuellement, d'un ou plusieurs monomères à chaîne latérale non-ionique ;
 5 (b) de 1 à 20 % (de préférence 2 à 15 %) d'au moins un agent tensio-actif hydrocarboné contenant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 5 à 18 atomes de carbone (de préférence 8 à 14) ;
 10 (c) de 0,5 à 10 % (de préférence 1 à 5 %) d'au moins un agent tensio-actif fluoré dont une solution aqueuse à 1 g/l possède une tension superficielle à 20°C inférieure à 25 mN/m, de préférence inférieure à 20 mN/m (plus particulièrement inférieure à 17 mN/m) ; et
 15 (d) de 5 à 50 % (de préférence 10 à 30 %) d'au moins un solvant organique miscible à l'eau.

Le copolymère fluoré (a) peut être représenté par la formule générale :



dans laquelle

M^1 représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques ou méthacryliques contenant un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 2 à 20 atomes de carbone ;

M^2 représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques, méthacryliques ou vinyliques à chaîne latérale hydrophile ionique ou ionisable ;

M^3 représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques, méthacryliques ou vinyliques à chaîne latérale non-ionique (de préférence hydrophobe) ;

x, y et z représentent les pourcentages massiques respectifs des unités M^1 , M^2 et M^3 réparties statistiquement dans le copolymère, x étant compris entre 50 et 95 (de préférence entre 72 et 90), y entre 1 et 25 (de préférence entre 8 et 18) et z entre 0 et 25 (de préférence entre 0 et 10), le rapport molaire de M^1 à M^2 étant compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 3.

Les unités M^1 sont préférentiellement celles de formule :



dans laquelle R_f représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 4 à 16 atomes de carbone, B représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle. Ces unités M^1 proviennent d'acrylates ou méthacrylates d'alcools fluorés tels que, à titre d'exemples non limitatifs, ceux de formules :



dans lesquelles R_f a la même signification que ci-dessus, X représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe COO , SO_2 , $CONR'$, $-SO_2NR'$, R' représentant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, n représente un nombre entier allant de 0 à 20 (de préférence égal à 0 ou 2), n n'étant pas nul si X est un atome d'oxygène ou de soufre, p est égal à 0 ou 1, les symboles m, q et r, identiques ou différents, représentent chacun un nombre entier allant de 1 à 20 (de préférence égal à 2 ou 4). On utilise préférentiellement les acrylates ou méth-

5 crylates des alcools fluorés de formule :



10 Les unités M^2 sont préférentiellement choisies parmi les unités de monomères acryliques ou méthacryliques, éventuellement quaternarisées, de formule générale :



15 dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone (de préférence le radical CH_2CH_2), les symboles R^1 et R^2 , identiques 20 ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 12 atomes de carbone (de préférence 1 à 4), hydroxyéthyle ou benzyle ou R^1 et R^2 ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinylo-1.

25 Comme exemples non limitatifs de monomères conduisant aux unités M^2 de formule (IV), on peut citer les acrylates et les méthacrylates des amino-alcools suivants : diméthylamino-2-éthanol, diéthylamino-2-éthanol, dipropylamino-2-éthanol, di-isobutylamino-2-éthanol, N-tertiobutylamino-2-éthanol, N-tertiobutyl-N-méthylamino-2-éthanol, morpholino-2-éthanol, N-méthyl-N-dodécylamino-2-éthanol, N-éthyl-N-(éthyl-2-hexyl)amino-2-éthanol, pipéridino-2-éthanol, (pyrrolidinyl-1)-2-éthanol, diéthylamino-3-propanol-1, diéthylamino-2-propanol-1, diméthylamino-1-propanol-2, diéthylamino-4-butanol-2.

30 Comme autres exemples non limitatifs de monomères conduisant à des unités M^2 , on peut citer :

- l'acide acrylique ou méthacrylique et leurs sels de métaux alcalins ou d'ions ammonium quaternaire ;
- l'acrylamide et ses dérivés: N-méthyl acrylamide, N-éthylacrylamide, N,N-diméthylacrylamide, N,N-diéthylacrylamide, N-méthyl-N-éthylacrylamide, N-propylacrylamide, N-isopropylacrylamide, N-(hydroxyméthyl)acrylamide, N-(3-hydroxypropyl)-acrylamide, N-(2-hydroxyéthyl)-acrylamide ;
- la N-vinylpyrrolidone-2 et ses dérivés: N-vinyl méthyl-3 pyrrolidone-2, N-vinyl méthyl-4 pyrrolidone-2, N-vinyl méthyl-5 pyrrolidone-2,
- le vinylacétamide.

40 Les unités M^3 qui proviennent de monomères acryliques, méthacryliques ou vinyliques à chaîne latérale non ionique préférentiellement hydrophobes, sont avantageusement choisies parmi celles de formule générale :



45 dans laquelle R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, Y représente le groupement COO ou OCO ou un atome d'oxygène, et R^3 désigne un groupement alkyle, hydroxyalkyle ou méthoxyalkyle contenant 1 à 18 atomes de carbone.

50 Comme exemples non limitatifs de tels monomères, on peut citer :

- les ester vinyliques tels que l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, l'isobutyrate de vinyle, l'isodécanoate de vinyle, le stéarate de vinyle;
- les éthers alkyl vinyliques, tels que le cétylvinyléther, le dodécylinylether, l'isobutylvinyl éther, l'éthylvinyléther;

EP 0 765 676 A1

les acrylates et méthacrylates d'allyle, de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, d'hexyle, d'heptyle, d'éthyl-2-hexyle, de cyclohexyle, de lauryle, de stéaryle, de méthoxy-2-éthyle, d'hydroxy-2-éthyle ou d'hydroxy-2-propyle.

Le copolymère (a) peut être préparé par toute méthode connue de copolymérisation radicalaire des monomères, préférentiellement en solution dans un solvant inerte ou un mélange de solvants inertes. Le solvant de synthèse peut être miscible ou non miscible à l'eau. Au moment de la préparation de l'émulseur, il est nécessaire que le copolymère (a) soit en solution dans un solvant miscible à l'eau. Dans le cas où le solvant de synthèse du copolymère est non miscible à l'eau, il convient de le remplacer par un solvant organique miscible à l'eau dans lequel le copolymère (a) est soluble. Le solvant du copolymère (a) peut éventuellement être le constituant (d).

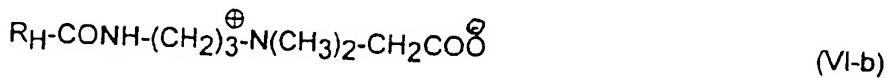
L'agent tensio-actif hydrocarboné (b) permet, en combinaison avec le solvant (d), d'obtenir une dispersion stable du copolymère (a); ayant un effet moussant, il permet aussi d'améliorer le foisonnement de l'émulseur.

Les agents tensio-actifs hydrocarbonés utilisables dans l'émulseur peuvent être de nature anionique, cationique, non-ionique ou amphotère. A titre non limitatif, on peut citer les composés des formules suivantes :

15



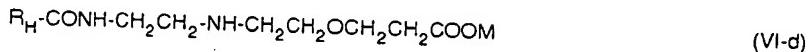
20



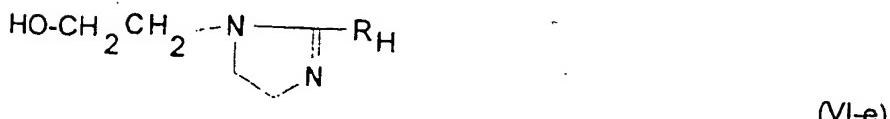
25



35



40



45



50

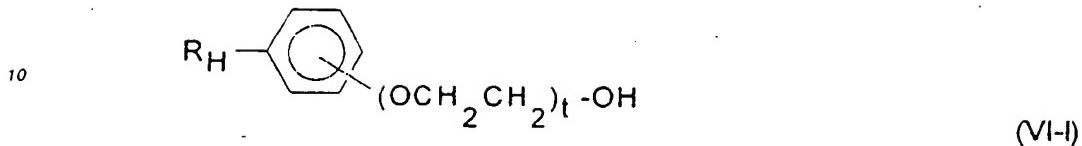


55





$$R_H-(OCH_2CH_2)_n-OH \quad (VI-k)$$



$$R_H\text{-}SO_3M \quad (VI-m)$$

$$\text{R}_\text{H}-\text{OSO}_3\text{M} \quad (\text{VI-}n)$$

20


(VI-o)

25

30 R_H  $OSO_3 M$ (VI-p)

$$R_H-(OCH_2CH_2)_n-OSO_2M \quad (VI-q)$$

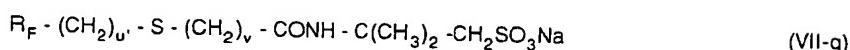
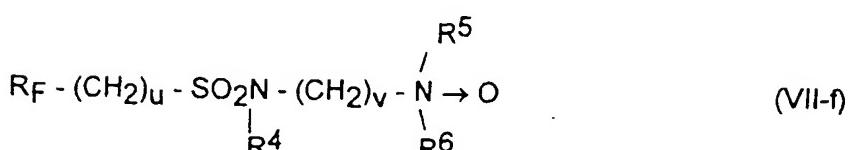
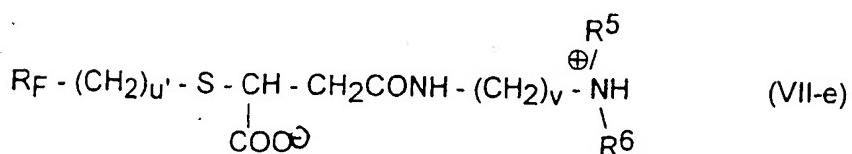
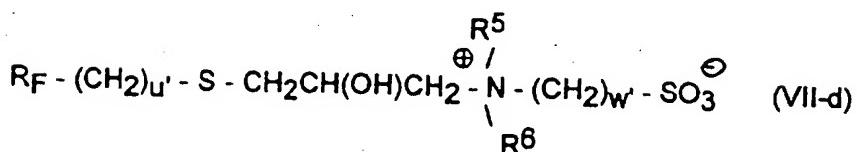
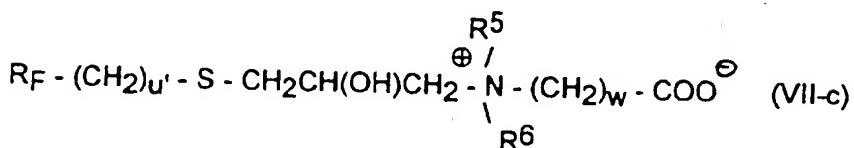
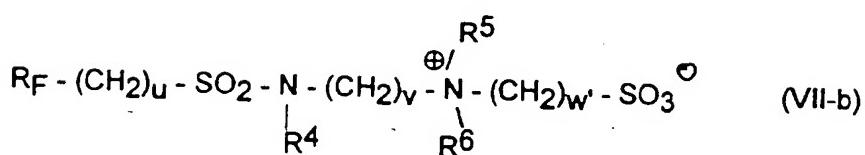
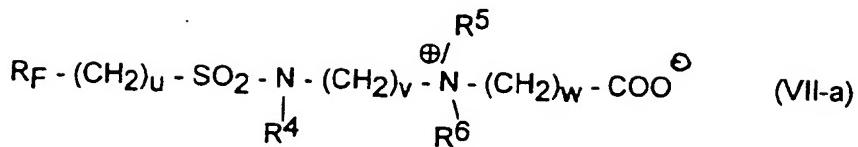
40 

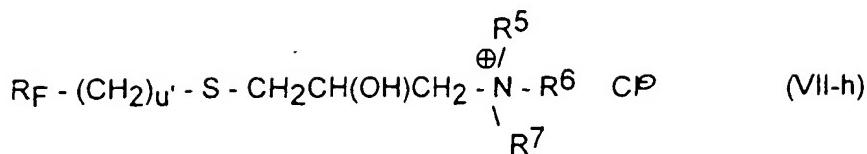
$$R_H-COOM \quad (VI-s)$$

$$R_2\text{-CON(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_2\text{COOM} \quad (\text{VI-1})$$

55 dans lesquelles R_H désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 5 à 18 atomes de carbone (de préférence 8 à 14), M représente un équivalent d'ion métallique alcalin, alcalino-terreux ou ammonium quaternaire, s est un nombre entier allant de 1 à 6 (de préférence égal à 1 ou 2), t un nombre entier allant de 6 à 20 (de préférence 8 à 16), t' un nombre entier allant de 1 à 6 (de préférence de 2 à 4).

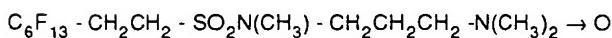
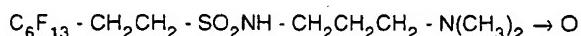
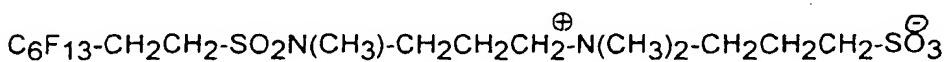
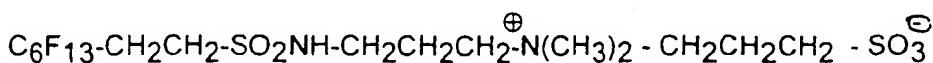
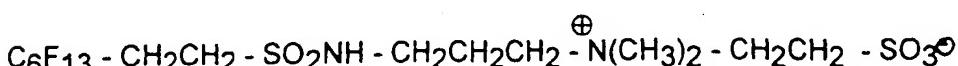
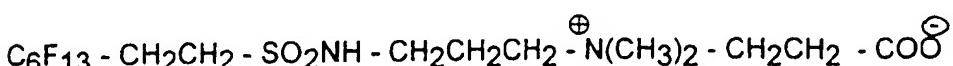
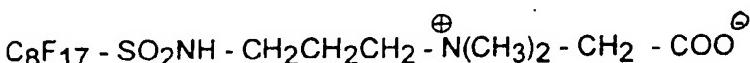
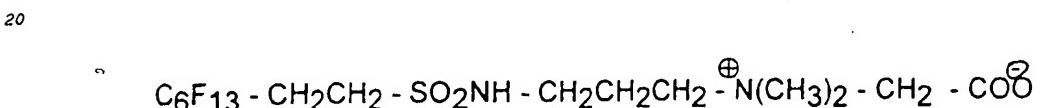
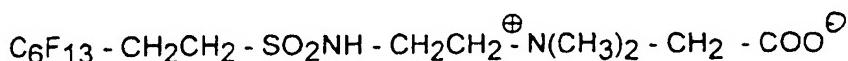
Le ou les agents tensio-actifs fluorés (c) à utiliser selon l'invention peuvent être choisis, à titre non limitatif, parmi les composés de formules :



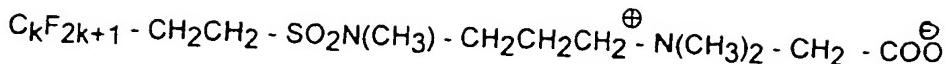


10 dans lesquelles R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone,
u est un nombre entier allant de 0 à 6, R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, v et w
 sont des nombres entiers allant de 1 à 5, w' est égal à 2 ou 3, les symboles R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents,
 représentent chacun un radical méthyle ou éthyle, et u' est un nombre entier allant de 1 à 6.

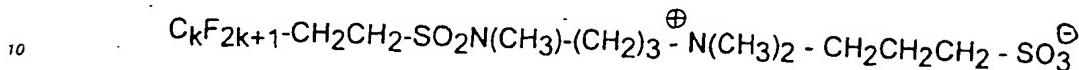
15 Comme exemples d'agents tensio-actifs fluorés (c), on peut mentionner plus particulièrement les composés suivants:



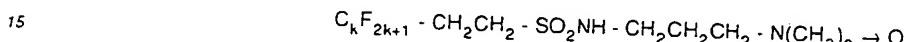
55 ainsi que les mélanges de bétaines de formule:



5 les mélanges de sulfobétaïnes de formule :



les mélanges d'oxydes d'amines de formule :



formules dans lesquelles k est un nombre entier pair allant de 6 à 16, la teneur du mélange en composé à radical C_6F_{13} étant d'au moins 50 % en poids.

Le solvant organique miscible à l'eau (d) doit être inerte et bon solvant du copolymère (a). Il peut s'agir d'un solvant unique miscible à l'eau ou bien d'un mélange de plusieurs solvants ; dans ce cas, le mélange doit être globalement miscible à l'eau, même s'il contient un ou plusieurs solvants non miscibles à l'eau. Comme exemples non limitatifs, on peut mentionner les monoalkyléthers de mono- ou di-éthylène (ou propylène) glycol, des cétones comme l'acétone, la méthyl éthylcétone ou la méthyl isobutylcétone, des alcools comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol ou le tert-butanol, la N-méthylpyrrolidone, la γ -butyrolactone, le DMSO. Certains éthers de glycol, comme le n-butyl diglycol, ou l'ortho-tertiobutylique du propylène glycol, possèdent en plus un bon pouvoir stabilisateur de mousse et ils augmentent le foisonnement de l'émulseur. Il est donc recommandé de les utiliser en mélange avec les solvants décrits ci-dessus. Il en est de même pour le pouvoir antigel bien connu de l'éthylène glycol, ce dernier solvant pouvant être alors utilisé en combinaison avec un ou plusieurs autres solvants.

En plus des constituants (a), (b), (c) et (d), l'émulseur peut également contenir divers additifs tels que :

- un agent antigel comme l'éthylène glycol ou le propylène glycol,
- un agent anticorrosion tel que le tolyltriazole ou le nitrite de sodium,
- un agent conservateur tel que le benzoate de sodium, le formaldéhyde, l'o-phénolphénol ou le dichlorophène,
- un stabilisateur de pH tel que l'ammoniaque, la diéthanolamine, la triéthanolamine.

Afin d'obtenir les performances optimales, l'émulseur selon l'invention est avantageusement stabilisé à un pH au moins égal à 4, de préférence compris entre 6 et 8.

La préparation de l'émulseur est réalisée par simple mélange des constituants (a), (b), (c), (d) et autres éventuellement à température ambiante ou en chauffant à une température modérée et sous agitation. L'émulseur est ensuite dilué à l'eau de ville ou à l'eau de mer à raison de 0,5 à 6 parties en volume, de préférence 1 à 3 parties en volume pour 100 parties en volume au total. La composition extinctrice résultante est utilisée pour combattre les feux d'hydrocarbures et de liquides polaires.

Les performances des émulseurs selon l'invention peuvent être évaluées au moyen des tests suivants :

45 **Foisonnement**

Le foisonnement (ou taux d'expansion) est le rapport du volume de mousse produit à partir d'une solution aqueuse à 3 % d'émulseur au volume de liquide initial. Pour déterminer le foisonnement, on introduit dans une éprouvette de 1 litre 100 ml de solution aqueuse à 3 % d'émulseur, puis la solution est battue pendant une minute au rythme d'un battement par seconde à l'aide d'un piston circulaire perforé (30 trous de 5 mm de diamètre représentant 25 % de la surface) et fixé en son centre à une tige métallique.

Test d'étalement sur hydrocarbure

55 Ce test qui indique la vitesse de formation du film aqueux sur la surface des hydrocarbures est réalisé en versant 50 ml d'hydrocarbure dans une boîte de Pétri (diamètre : 11,8 cm) dont la face extérieure est peinte en noir afin de pouvoir observer le film. Lorsque la surface de l'hydrocarbure est immobile, on dépose à l'aide d'une micro pipette 0,5 ml d'une solution aqueuse à 3 % d'émulseur. La solution doit être déposée goutte à goutte en partant du centre et en

effectuant un mouvement excentrique. Le chronomètre est déclenché au moment du dépôt de la première goutte et arrêté lorsque le film a recouvert toute la surface de l'hydrocarbure. On note le temps. Si le recouvrement total n'est pas obtenu en moins d'une minute, on note le pourcentage de surface recouverte après une minute.

5 ***Test d'étanchéité de la mousse sur liquide polaire***

On dispose d'une balance automatique reliée à un enregistreur. On verse dans un cristallisoir de 9,8 cm de diamètre posé sur le plateau de la balance 50 ml de solvant polaire (acétone). D'autre part, on dilue l'émulseur à 3 % dans l'eau de ville et on produit la mousse à l'aide d'un batteur électrique pendant 2 minutes. Environ 18 g de mousse sont déposés sur le solvant polaire. On remet la balance à zéro et on note la perte de poids, due à l'évaporation, du liquide polaire en fonction du temps. Les résultats s'expriment en mg/min.

10 Les émulseurs les plus performants pour donner une mousse étanche aux vapeurs de liquide polaire sont ceux dont l'évaporation en mg/min est la plus faible

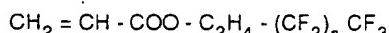
15 On réalise également des tests dans des conditions plus sévères sur feux de liquide polaire. Dans ce cas, la procédure est identique mais on enflamme le liquide polaire et on le laisse brûler pendant 90 secondes avant de déverser la mousse pour l'éteindre. La quantité de liquide polaire utilisée est de 150 ml et on verse environ 50 g de mousse.

20 La vitesse d'évaporation de l'acétone doit être inférieure à 85 mg/min pour le test à froid et inférieure à 150 mg/min pour le test sur feu.

20 **EXEMPLES**

25 Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, les pourcentages indiqués sont exprimés en poids et les principaux constituants utilisés sont désignés, pour simplifier, par les abréviations suivantes :

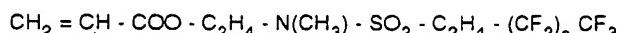
M_{1a} = mélange d'acrylates fluorés de formule :



30 ayant la composition pondérale suivante:

n	%
5	1
7	63
9	25
11	9
13	2

35 M_{1b} = mélange d'acrylates fluorés de formule :



45 ayant la composition pondérale suivante :

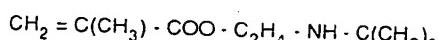
n	%
5	57
7	30
9	9
11	3
13	1

50 M_{2a} = méthacrylate de N,N-diméthylaminoéthyle:

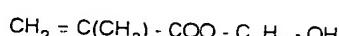
EP 0 765 676 A1



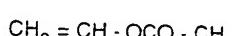
5 **M_{2b}** = méthacrylate de N-tertiobutylaminoéthyle :



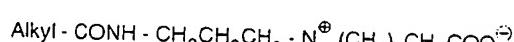
10 **M_{3a}** = méthacrylate de l'éthylène glycol :



15 **M_{3b}** = acétate de vinyle :

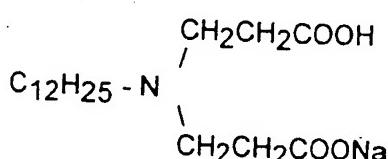


20 **B₁** = alkyl (C₁₂ et C₁₄)-amidopropylbétaine de formule .

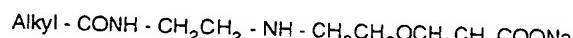


25 commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la dénomination Amphotensid B4 par la société ZSCHIM-MER & SCHWARTZ.

B₂ = N-lauryl-β-iminodipropionate de formule :

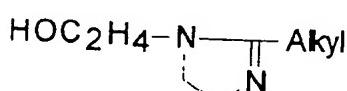


35 commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la dénomination Deriphat 160C par la société HENKEL.
B₃ = alkyl (C₈ et C₁₀)-amidoétherpropionate de formule :



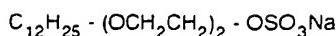
40 commercialisé en solution aqueuse à 50% sous la dénomination Rewoteric AMVSF par la société REWO.
B₄ = alkyl (C₈ et C₁₀)-glucoside commercialisé en solution aqueuse à 60 % sous la dénomination Triton CG-110 par la société UNION CARBIDE.

45 **B₅** = alkyl (C₁₂ et C₁₄) N-hydroxyéthylimidazoline de formule :



50 commercialisé en solution aqueuse à 40 % sous la dénomination Sochamine A7527 par la société WITCO.
B₆ = octyl sulfate de sodium commercialisé en solution aqueuse à 42 % sous la dénomination Texapon 842 par la société HENKEL.

B₇ = lauryl éther sulfate de formule :



commercialisé en solution aqueuse à 30% sous la dénomination Neopon LOS par la société WITCO.

B₈ = lauroyl sarcosinate de sodium commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la référence GM 9011 par la société ZSCHIMMER & SCHWARTZ.

B₉ = alkyl (radical coprah) oxyde d'amine de formule :



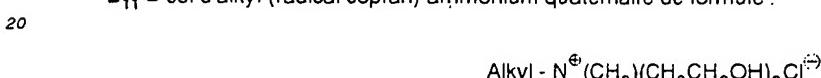
commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la dénomination Noxamine C2-30 par la société CECA.

B₁₀ = sel d'alkyl (radical coprah) ammonium quaternaire de formule :



commercialisé en solution aqueuse à 50 % sous la dénomination Noramium MC 50 par la société CECA

B₁₁ = sel d'alkyl (radical coprah) ammonium quaternaire de formule :



commercialisé en solution aquouso à 50 % sous la dénomination Noxamium MS 2-50 par la sociótó CECA

B₁₂ = lauryl diméthyl amine oxyde :

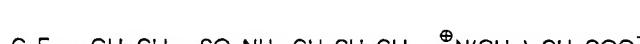


30 commercialisé en solution aqueuse à 30 % sous la dénomination Rewominox L408 par la Société REWO.

C₁ = oxyde d'amine fluorée de formule :

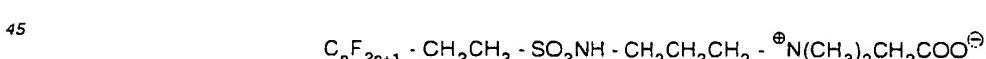


35 commercialisé par la Demandereesse sous forme de solution hydroalcoolique à 40 %.
C₂ = bétaine fluorée de formule :



commercialisée par la Demandereesse sous forme de solution hydroalcoolique à 27 %.

C₃ = mélange de bétaines fluorées de formule :



ayant la composition pondérale suivante :

50

n	%
6	70
8	23
10	5
12	1,5
14	0,4

(suite)

n	%
16	0,1

5

commercialisé par la Demanderesse sous forme de solution hydroalcoolique à 27 %.

EXEMPLE 1

10

P_1 désigne un copolymère fluoré obtenu par polymérisation radicalaire d'un mélange de monomères ayant la composition suivante :

15

monomères	teneurs %
M_{1a}	85
M_{2a}	15

a) Synthèse du copolymère P_1

20

Dans un réacteur de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule de coulée, d'une arrivée d'azote et d'un dispositif de chauffage, on charge 90 g de N-méthylpyrrolidone, 20 g d'acétone, 15 g de monomère M_{2a} , 0,8 g d'acide 4,4'-azobis (cyano-4-pentanoïque) et 85 g de monomère M_{1a} . On chauffe à 85°C sous atmosphère d'azote pendant 6 heures, puis on ajoute 8 g d'acide acétique dans 150 g d'eau. On maintient encore une heure à 75°C, puis on refroidit jusqu'à température ambiante. On obtient ainsi le copolymère P_1 en solution à 27,9 % d'extrait sec.

25

b) Préparation d'un émulseur

30

On mélange à température ambiante et sous agitation modérée les quantités adéquates de copolymère P_1 et des autres constituants, puis on ajuste à pH 7 par addition de diéthanolamine. On obtient ainsi un émulseur selon l'invention dont les teneurs en matières actives sont les suivantes :

35

constituants	teneurs %
P_1	2,4
B_1	4,5
C_2	1,4
éthanol	1,7
butyl diglycol	15
acétone	0,5
N-méthyl pyrrolidone	2,3
eau (qsp 100 %)	72,2

40

45 Cet émulseur anti-incendies polyvalent possède les caractéristiques suivantes :

- Indice de réfraction (20°C) : 1,369
- Viscosité (20°C - 10,8 s⁻¹) : 8,8 mPa.s
- Tension superficielle (3 % eau de ville) : 18,6 mN/m
- 50 - Tension interfaciale (3 % eau de ville/cyclohexane) : 3,5 mN/m
- Coefficient d'étalement sur cyclohexane : + 3,2 mN/m

Soumis aux tests décrits précédemment, cet émulseur conduit aux performances suivantes :

55

- Foisonnement : 7,5
- Etalement sur cyclohexane : 38 secondes
- Test d'étanchéité à l'acétone - test à froid : 42mg/min
- Test d'étanchéité à l'acétone - test sur feu : 86mg/min

EXEMPLE 2

P_2 désigne un copolymère fluoré obtenu par polymérisation radicalaire d'un mélange de monomères ayant la composition suivante :

5

10

monomères	teneurs %
M_{1a}	76
M_{2a}	15
M_{3b}	9

a) Synthèse du copolymère P_2

On procède comme pour la synthèse de P_1 , mais après l'addition des 15 g de monomère M_{2a} , on ajoute 9 g de monomère M_{3b} et ensuite 76 g de monomère M_{1a} . On obtient ainsi le copolymère P_2 en solution à 27,9 % d'extrait sec.

15

b) Préparation d'un émulseur

On mélange à température ambiante et sous agitation modérée les quantités adéquates de copolymère P_2 et des autres constituants, puis on ajuste à pH 7 par addition de diéthanolamine. On obtient un émulseur selon l'invention dont les teneurs en matières actives sont les suivantes :

25

30

constituants	teneurs %
P_2	2,5
B_4	6
C_2	1,4
éthanol	1,7
butyl diglycol	15
acétone	0,6
N-méthyl pyrrolidone	2,7
eau (qsp 100 %)	70,1

35

Cet émulseur anti-incendies polyvalent possède les caractéristiques suivantes :

40

- Indice de réfraction (20°C) : 1,370
- Viscosité (20°C - 10,8 s⁻¹) : 7,4mPa.s
- Tension superficielle (3 % eau de ville) : 18,3mN/m
- Tension interfaciale (3 % eau de ville/cyclohexane) : 1,2 mN/m
- Coefficient d'étalement sur cyclohexane : + 5,8 mN/m

45

Soumis aux tests décrits précédemment, cet émulseur conduit aux performances suivantes :

50

- Foisonnement: 5
- Étalement sur cyclohexane : 8 secondes
- Étalement sur mélange cyclohexane/n-heptane (75 %/25 %) : 12 s
- Étalement sur mélange cyclohexane/n-heptane (50 %/50 %) : 19 s
- Test d'étanchéité à l'acétone - test à froid : 31 mg/min
- Test d'étanchéité à l'acétone - test sur feu : 61 mg/min

EXEMPLES 3 A 23

55

En procédant comme à l'exemple 2-a, on a synthétisé d'autres copolymères fluorés selon l'invention P_3 à P_6 dont la composition est résumée dans le tableau suivant :

5

COPOLYMER	Monomères	Teneur (%)
P ₃	M _{1b} /M _{2a} /M _{3b}	76/15/9
P ₄	M _{1a} /M _{2a} /M _{3a}	84/10/6
P ₅	M _{1a} /M _{2a} /M _{3b}	81/14/5
P ₆	M _{1a} /M _{2b} /M _{3b}	76/15/9

10

En opérant comme aux exemples 1b et 2b, on a ensuite préparé une série d'émulseurs anti-incendies polyvalents dont les constituants (nature et teneur dans l'émulseur) sont indiqués dans le tableau suivant; les teneurs des ingrédients sont exprimées en pourcentage massique de matières actives. Les émulseurs sont complétés jusqu'à 100 % par addition d'eau.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EXEMPLE	Copoly-mère fluoré (a)	Tensio-actif hydrocarboné (b)	Tensio-actif fluoré (c)	Solvants (d)
3	P ₂ : 2,5	B ₅ : 6	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
4	P ₃ : 2,8	B ₃ : 7,5	C ₁ : 1,6	éthanol : 1,4 butyldiglycol : 15 acétone : 0,5 N-méthyl pyrrolidone : 2,3
5	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
6	P ₄ : 2,3	B ₄ : 6 B ₃ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,9
7	P ₂ : 2,4	B ₂ : 4,5	C ₁ : 1,6	éthanol : 1,4 méthyldipropylèneglycol 15 acétone : 0,6 γ -butyrolactone : 2,7
8	P ₂ : 2,4	B ₂ : 4,5	C ₁ : 1,6	éthanol : 1,4 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 γ -butyrolactone : 2,7
9	P ₅ : 2,3	B ₄ : 6 B ₃ : 3	C ₃ : 1,4	éthanol : 0,8 butyldiglycol : 15 N-méthyl pyrrolidone : 3,3
10	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₉ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
11	P ₂ : 2,3	B ₄ : 6	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 méthylpropylèneglycol : 2,9
12	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₁₀ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7

EXEMPLE	Copoly-mère fluoré (a)	Tensio-actif hydrocarboné (b)	Tensio-actif fluoré (c)	Solvants (d)
13	P ₆ : 2,5	B ₄ : 6	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 N-méthyl pyrrolidone : 3,3
14	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₆ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
15	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₇ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
16	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₈ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
17	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₂ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
18	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₁ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
19	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₃ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
20	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6	C ₃ : 1,4	éthanol : 0,8 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
21	P ₂ : 2,5	B ₄ : 6 B ₁₁ : 3	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,6 N-méthyl pyrrolidone : 2,7
22	P ₂ : 3,1	B ₁₂ : 3,8	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,8 N-méthyl pyrrolidone : 3,9

EXEMPLE	Copoly-mère fluoré (a)	Tensio-actif hydrocarbone (b)	Tensio-actif fluoré (c)	Solvants (d)
23	P ₂ : 3,8	B ₁₂ : 3,8	C ₂ : 1,4	éthanol : 1,7 butyldiglycol : 15 acétone : 0,9 N-méthyl pyrrolidone : 4,4

Soumis aux tests décrits précédemment, ces émulseurs conduisent aux performances suivantes :

Emulseur de l'exemple :	Test d'étalement sur cyclohexane	Test d'étanchéité à l'acétone (mg/min)	
		Test à froid	Test sur feu
3	60 %	51	98
4	9 s	40	76
5	11 s	33	71
6	7 s	61	101
7	10 s	64	95
8	9 s	67	91
9	8 s	61	107
10	58 s	31	89
11	65 %	70	97
12	12 s	56	141
13	95 %	53	90
14	8 s	58	89
15	9 s	54	86
16	4 s	46	108
17	6 s	47	80
18	8 s	40	79
19	7 s	42	82
20	12 s	38	69
21	6 s	37	72
22	25 s	36	66
23	25 s	37	66

EXEMPLES 24 ET 25 (COMPARATIFS)

On prépare un émulseur en procédant comme à l'exemple 3 mais on supprime le copolymère P₂ que l'on remplace par une quantité équivalente d'eau (exemple 24).

D'autre part, on procède comme à l'exemple 1-b mais on supprime le tensio-actif fluoré C₂ que l'on remplace par une quantité équivalente d'eau (exemple 25).

Soumis aux tests décrits précédemment, ces émulseurs conduisent aux performances suivantes :

Emulseur de l'exemple :	Test d'étalement sur cyclohexane	Test d'étanchéité à l'acétone (mg/min)	
		Test à froid	Test sur feu
24	11 s	125	385
25	non filmant	47	95

L'absence de copolymère fluoré dans l'émulseur de l'exemple 24 ne permet pas d'obtenir une mousse stable sur solvant polaire; celle-ci disparaît immédiatement et la vitesse d'évaporation de l'acétone est très élevée. L'absence de tensio-actif fluoré dans l'émulseur de l'exemple 25 ne permet pas d'obtenir la formation du film aqueux sur cyclohexane. Ces deux émulseurs ne sont pas polyvalents.

EXEMPLES 26 à 29

On réalise une série d'essais d'extinction selon la norme NF S 60225 - Essai de référence sur foyer d'acétone de 0,25 m². Le taux de dilution est de 3 % en eau de ville. Les résultats des essais d'extinction sont reportés dans le tableau suivant:

Exemple	Emulseur	Temps d'application de la mousse (secondes)	Extinction (secondes)			Temps de réallumage (secondes)
			90 %	99 %	Extinction	
26	Emulseur de l'exemple 5	240	120	125	140	330
27	Emulseur de l'exemple 22	240	80	120	135	800
28	Emulseur de l'exemple 23	120	45	65	110	440
29 comparatif	Emulseur de l'exemple 24	240	Pas d'extinction			-

Revendications

1. Emulseur anti-incendies polyvalent caractérisé en ce qu'il consiste en une dispersion aqueuse comprenant en poids :

- (a) de 0,5 à 10 % d'au moins un copolymère fluoré insoluble dans l'eau, préparé à partir d'au moins un monomère à chaîne latérale perfluorée, d'au moins un monomère à chaîne latérale hydrophile ionique ou ionisable et, éventuellement, d'un ou plusieurs monomères à chaîne latérale non-ionique ;
- (b) de 1 à 20% d'au moins un agent tensio-actif hydrocarboné contenant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 5 à 18 atomes de carbone ;
- (c) de 0,5 à 10% d'au moins un agent tensio-actif fluoré dont une solution aqueuse à 1 g/l possède une tension superficielle à 20°C inférieure à 25 mN/m ; et
- (d) de 5 à 50% d'au moins un solvant organique miscible à l'eau.

2. Emulseur selon la revendication 1 dans lequel le copolymère fluoré répond à la formule générale :



dans laquelle

M¹ représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques ou méthacryliques contenant un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 2 à 20 atomes de carbone;

M^2 représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques, méthacryliques ou vinyliques à chaîne latérale hydrophile ionique ou ionisable;

M^3 représente une ou plusieurs unités de monomères acryliques, méthacryliques ou vinyliques à chaîne latérale non-ionique (de préférence hydrophobe):

5 x, y et z représentent les pourcentages massiques respectifs des unités M¹, M² et M³ réparties statistiquement dans le copolymère, x étant compris entre 50 et 95, y entre 1 et 25 et z entre 0 et 25, le rapport molaire de M¹ à M² étant compris entre 1 et 10.

- 10 3. Emulseur selon la revendication 2 dans lequel x est compris entre 72 et 90, y entre 8 et 18 et z entre 0 et 10, le rapport molaire de M¹ à M² étant compris entre 1 et 3.

4. Emulseur selon la revendication 2 ou 3 dans lequel les unités M¹ sont choisies parmi celles de formule générale :



dans laquelle R₁ représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant 4 à 16 atomes de carbone, B représente un enchainement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et R représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

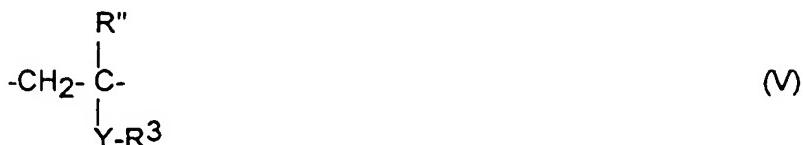
5. Emulseur selon l'une des revendications 2 à 4 dans lequel les unités M² sont choisies parmi les unités de monomères acryliques ou méthacryliques, éventuellement quaternarisées, de formule générale :



dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, B' représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone, les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, contenant 1 à 12 atomes de carbone (de préférence 1 à 4), hydroxyéthyle ou benzyle ou R¹ et R² ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1.

- 45 6. Emulseur selon la revendication 4 ou 5 dans lequel B et/ou B' est un radical CH_2CH_2 .

7. Emulseur selon l'une des revendications 2 à 6 dans lequel les unités M³ sont choisies parmi celles de formule générale :

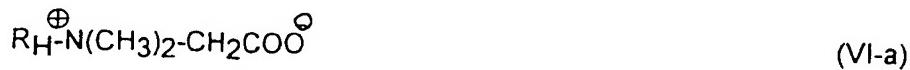


dans laquelle Rⁿ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, Y représente le groupement COO ou OCO ou un atome d'oxygène, et R³ désigne un groupement alkyle, hydroxalkyle ou méthoxalkyle contenant 1

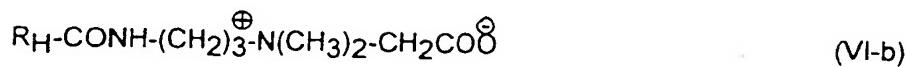
à 18 atomes de carbone.

8. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le ou les agents tensio-actifs hydrocarbonés sont choisis parmi les composés de formule :

5



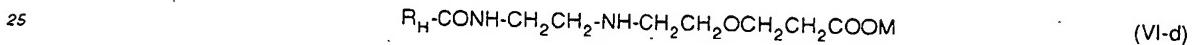
10



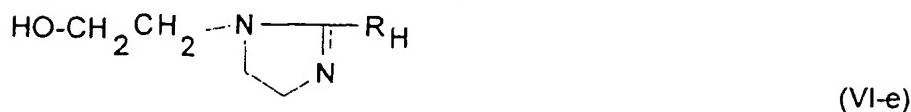
15



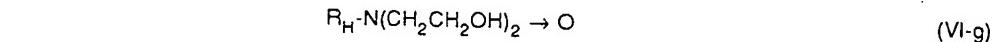
20



25



30



35



40



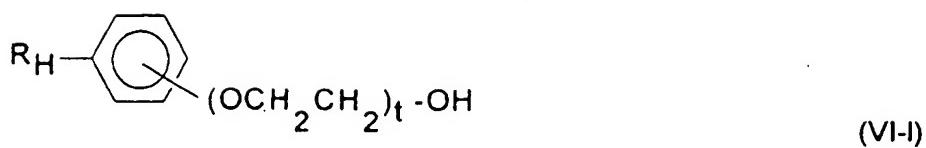
45



50



5



10



15



20



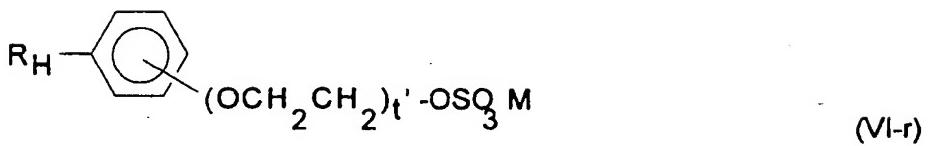
25



30



35



40



45

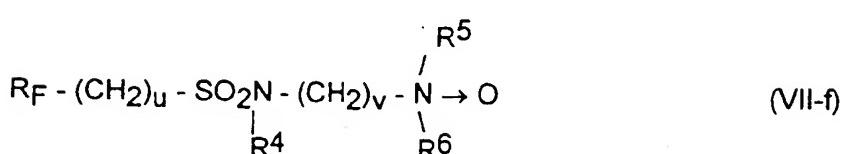
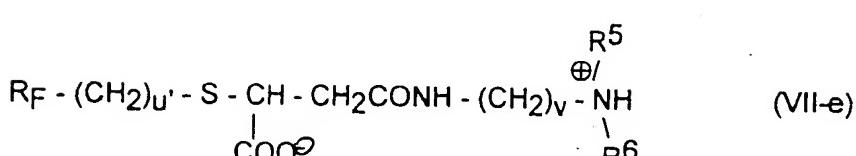
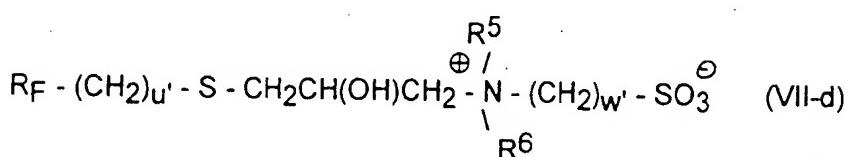
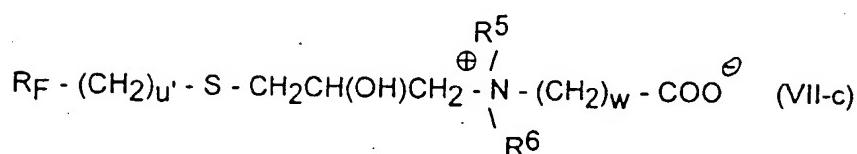
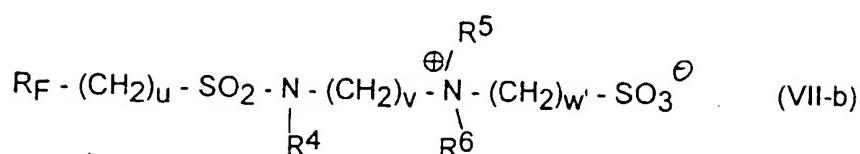
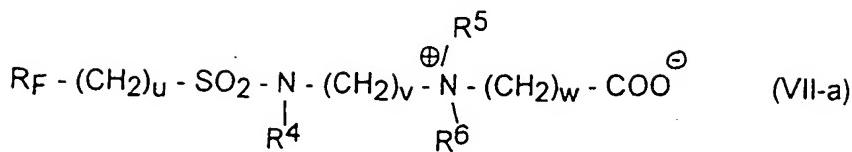


dans lesquelles R_H désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 5 à 18 atomes de carbone (de préférence 8 à 14), M représente un équivalent d'ion métallique alcalin, alcalino-terreux ou ammonium quaternaire,

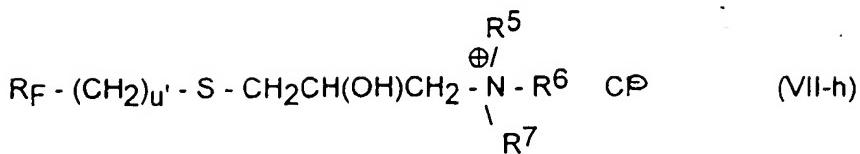
s est un nombre entier allant de 1 à 6 (de préférence égal à 1 ou 2), t un nombre entier allant de 6 à 20 (de préférence 8 à 16) et t' un nombre entier allant de 1 à 6 (de préférence 2 à 4).

50 9. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le ou les agents tensio-actifs fluorés sont choisis parmi les composés de formule :

55



$$R_F - (CH_2)_u - S - (CH_2)_v - CONH - C(CH_3)_2 - CH_2SO_3Na \quad (VII-q)$$



10 dans lesquelles R_F représente un radical perfluoroalkyle, linéaire ou ramifié, contenant au moins 6 atomes de carbone, u' est un nombre entier allant de 0 à 6, R^4 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ou éthyle, v et w sont des nombres entiers allant de 1 à 5, w' est égal à 2 ou 3, les symboles R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical méthyle ou éthyle, et u' est un nombre entier allant de 1 à 6.

15 10. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 9 contenant un agent tensio-actif fluoré dont une solution aqueuse à 1 g/l possède une tension superficielle à 20°C inférieure à 20 mN/m, de préférence inférieure à 17 mN/m.

11. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisé en ce qu'il contient en poids 1 à 5 % de copolymère (a), 2 à 15 % d'agent tensio-actif hydrocarboné (b), 1 à 5 % d'agent tensio-actif fluoré (c) et 10 à 30 % de solvant organique (d).

20 12. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 11 stabilisé à un pH au moins égal à 4, de préférence compris entre 6 et 8.

13. Emulseur selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant en outre un agent antigel, un agent anti-corrosion et/ou un agent conservateur.

25 14. Utilisation d'un émulseur selon l'une des revendications 1 à 13 pour combattre les feux d'hydrocarbures ou les feux de solvants polaires.

30

35

40

45

50



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

N° de la demande
EP 96 40 1822

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)						
A	WO-A-94 18245 (SZOENYI ISTVAN ; SZOENYI STEPHANE (FR); SZOENYI FRANCOIS (MC)) 18 Août 1994		A62D1/00						
A	EP-A-0 595 772 (CIBA GEIGY AG) 4 Mai 1994								
A	GB-A-1 435 200 (ICI LTD) 12 Mai 1976								
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.)									
A63D A62D									
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Type de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>25 Novembre 1996</td> <td>Dalkafouki, A</td> </tr> </table>				Type de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	25 Novembre 1996	Dalkafouki, A
Type de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	25 Novembre 1996	Dalkafouki, A							
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-critique P : document intercalaire </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant </td> </tr> </table>				X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-critique P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant				
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-critique P : document intercalaire	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant								